The conclusion drawn from the previous experiments made with mercurial thermometers as to the small influence of changes in the external temperature, and in the temperature of the circulating liquid on that of the freezing vessel, was also confirmed, and it was found that in the final form of apparatus adopted, a change of two or three degrees in the temperature of the circulating liquid only caused the temperature of the mixture in the tube to alter by three or four ten-thousandths.

"Étude des Carbures Métalliques." By M. Henri Moissan.

Communicated by Professor Ramsay, F.R.S. Received June 11,—Read June 18, 1896.

Les combinaisons définies et cristallisées du carbone avec les métalloïdes et les métaux étaient très peu connues jusqu'ici. On savait seulement que certains métaux tels que le fer, pouvaient dissoudre du carbone, et donner des fontes.

Les connaissances des chimistes sur ce point étaient peu étendues parce que ces combinaisons ne se produisent qu'à une température très élevée. L'application que j'ai faite de l'arc électrique comme moyen de chauffage d'un appareil de laboratoire m'a permis d'aborder cette question. Je résumerai mes recherches sur ce point dans cette note.

À la haute température du four électrique un certain nombre de métaux, tels que l'or, le bismuth, le plomb, et l'étain ne dissolvent pas de carbone.

Le cuivre liquide n'en prend qu'une très petite quantité, suffisante déjà pour changer ses propriétés et modifier profondement sa malléabilité.

L'argent à sa température d'ébullition dissout une petite quantité de carbone qu'il abandonne ensuite par refroidissement sous forme de graphite. Cette fonte d'argent, obtenue à très haute température, présente une propriété curieuse, celle d'augmenter de volume en passant de l'état liquide à l'état solide. Ce phénomène est analogue à celui que nous rencontrons dans le fer.

L'argent et le fer purs diminuent de volume en passant de l'état liquide à l'état solide. Au contraire, la fonte de fer et la fonte d'argent dans les mêmes circonstances augmenteront de volume.

L'aluminium possède des propriétés identiques.

Les métaux du platine à leur température d'ébullition dissolvent le carbone avec facilité et l'abandonnent sous forme de graphite avant leur solidification. Ce graphite est foisonnant.

Un grand nombre de métaux vont, au contraire, à la température du four électrique produire des composés définis et cristallisés.

En 1836 Ed. Davy a démontré que le potassium pouvait s'unir au carbone et produire un corps décomposable par l'eau avec dégagement d'un nouveau carbure d'hydrogène. C'est ainsi que ce savant a découvert l'acétylène, dont la synthèse devait être réalisée plus tard par M. Berthelot.

En chauffant un mélange de lithine ou de carbonate de lithine et de charbon dans mon four électrique, j'ai pu obtenir avec facilité le carbure de lithium en cristaux transparents dégageant par kilogramme 487 litres de gaz acétylène pur.

$$C_2Li_2 + H_2O = 2LiOH + C_2H_2.$$

De même en chauffant dans mon four électrique un mélange d'oxyde et de charbon, j'ai pu le premier obtenir par une méthode générale, à l'état pur et cristallisé et par notables quantités, les carbures de calcium, de baryum et de strontium. Le carbure de calcium avait été préparé auparavant à l'état de poudre noire amorphe et impure. Sans faire l'historique de la question je rappelerai les recherches de Wöhler, de M. Maquenne et celles de M. Travers sur ce sujet.

Tous ces carbures se détruisent au contact de l'eau froide avec dégagement d'acétylène. La réaction est complète, le gaz obtenu est absolument pur. Les trois carbures alcalino-terreux répondent à la formule C_2R, et le carbure de lithium à la formule C_2Li_2. La préparation industrielle de l'acétylène est fondée sur cette réaction.

Un autre type de carbure cristallisé en lamelles hexagonales, transparentes, d'un centimètre de diamètre, nous est fourni par l'aluminium. Ce métal fortement chauffé au four électrique en présence de charbon se remplit de lamelles jaunes de carbure, que l'on peut isoler par un traitement assez délicat, au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique étendu, refroidie à la température de la glace fondante.

Ce carbure métallique est décomposé par l'eau, à la température ordinaire, en fournissant de l'alumine et du gaz méthane pur. Il répond à la formule C_3Al_4,

$$C_3Al_4 + 12H_2O = 3CH_4 + 2[Al_2(OH)_6].$$

Mon préparateur, M. Lebeau a obtenu dans les mêmes conditions le carbure de glucinium, qui lui aussi, fournit à froid avec l'eau un dégagement de méthane pur.

Les métaux de la cérite vont nous donner des carbures cristallisés dont la formule sera semblable à celle des carbures alcalino-terreux C_2R.

Nous avons étudié spécialement, la décomposition par l'eau des carbures de cérium C_2Ce, de lanthane C_2La, d'yttrium C_2Y, et de thorium C_2Th.

Tous ces corps décomposent l'eau et fournissent un mélange gazeux,

riche en acétylène et contenant du méthane. Avec le carbure de thorium, l'acétylène diminue et le méthane augmente.

Toutes les expériences entreprises sur le fer ne nous ont jamais donné de composés définis et cristallisés. À la pression ordinaire et à haute température le fer n'a jamais fourni une combinaison définie.

On sait depuis longtemps, grâce aux recherches de MM. Troost et Hautefeuille, que le manganèse produit un carbure CMn_3. Ce carbure peut être préparé avec le plus grande facilité au four électrique, et au contact de l'eau froide, il se décompose, en donnant un mélange à volumes égaux de méthane et d'hydrogène,

$$CMn_2 + 6H_2O = 3Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2.$$

Le carbure d'uranium, C_3Ur_2, que j'ai obtenu par les mêmes procédés, m'a présenté une réaction plus complexe; le carbure très bien cristallisé et transparent lorsqu'il est en lamelles très minces, se détruit au contact de l'eau et fournit un mélange gazeux qui contient une grande quantité de méthane, de l'hydrogène et de l'ethylène.

Mais le fait le plus intéressant présenté par ce carbure est le suivant. L'action de l'eau froide ne produit pas seulement des carbures gazeux. Il se forme en abondance des carbures liquides et solides. Les deux-tiers du carbone de ce composé se retrouvent sous cette forme.

Les carbures de cérium et de lanthane par leur décomposition par l'eau nous ont fourni de même, bien qu'en quantité moindre, des carbures liquides et solides.

L'ensemble de ces carbures décomposable par l'eau à la température ordinaire, avec production d'hydrogènes carbonés, constitue une première classe de composés de la famille des carbures métalliques.

La deuxième classe sera fournie par des carbures ne décomposant pas l'eau à la température ordinaire tels que les carbures de molybdène, CMo_2 ; de tungstène, CW_2 ; de chrome, CCr_4 et C_2Cr_3.

Ces derniers composés sont cristallisés non transparents, à reflets métalliques. Ils possédent une grande dureté et ne fondent qu'à une température très élevée. Nous avons pu les préparer tous au four électrique et nous avons donné le détail de ces expériences ainsi que toutes les analyses aux 'Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris.'

Les métalloïdes vont nous fournir aussi avec le carbone, à la température du four électrique, des composés cristallisés et définis. Nous citerons par exemple le carbure de silicium, CSi, découvert par M. Acheson, et préparé aujourd'hui dans l'industrie sous le nom de carborundum; le carbure de titane, CTi; dont la dureté est assez grande pour permettre de tailler le diamant tendre; le carbure de zirconium, CZr; le carbure de vanadium, CVa. Nous avons indiqué la préparation et les propriétés de ces nouveaux carbures.

Un fait général se dégage des nombreuses recherches que j'ai

entreprises au four électrique. Les composés qui se produisent à haute température sont toujours de formule très simple et le plus souvent il n'existe qu'une seule combinaison.

Mais la réaction qui nous a paru la plus curieuse dans ces recherches est la production facile de carbures d'hydrogène gazeux, liquides ou solides, par l'action de l'eau froide sur certains de ces carbures métalliques. Il nous a semblé que ces études pouvaient avoir quelque intérêt pour les géologues.

Les dégagements de méthane plus ou moins pur qui se rencontrent dans certains terrains, et qui durent depuis des siècles pourraient avoir pour origine l'action de l'eau sur le carbure d'aluminium.

En partant de quatre kilogrammes de carbure d'uranium, nous avons obtenu dans une seule expérience plus de 100 gr. de carbures liquides.

Le mélange ainsi obtenu est formé en grande partie de carbures éthyléniques non saturés, et en petite quantité de carbures acétyléniques. Ces carbures prennent naissance en présence d'une forte proportion de méthane et d'hydrogène à la pression et à la température ordinaire; ce qui nous amène à penser que lorsque la décomposition se fera à température élevée, il se produira des carbures saturés analogues aux pétroles.

M. Berthelot a établi en effet que la fixation directe de l'hydrogène sur un carbure non saturé pouvait être produite par l'action seule de la chaleur.

L'existence de ces nouveaux carbures métalliques destructibles par l'eau peuvent donc modifier les idées théoriques qui ont été données jusqu'ici pour expliquer la formation de quelques pétroles, ou autres produits carbonés. Il est bien certain que nous devons nous mettre en garde contre des généralisations trop hâtives.

Vraisemblablement il existe des pétroles d'origines différentes. À Autun, par exemple, les schistes bitumineux paraissent bien avoir été produits par la décomposition de matières organiques.

Au contraire, dans la Limagne, l'asphalte imprégne toutes les fissures du calcaire d'eau douce aquitanien, qui est bien pauvre en fossiles. Cette asphalte est en relation directe avec les filons de pépérite (tufs basaltiques), par conséquent en relation évidente avec les éruptions volcaniques de la Limagne.

Un sondage récent fait à Riom à 1200 mètres de profondeur a amené l'écoulement de quelques litres de pétrole. La formation de ce carbure liquide pourrait dans ce terrain être attribué à l'action de l'eau sur les carbures métalliques.

Nous avons démontré à propos du carbure de calcium dans quelles conditions ce composé peut se brûler et donner de l'acide carbonique. Il est vraisemblable que, dans les premières périodes géologiques de la terre, la presque totalité du carbone se trouvait sous

forme de carbures métalliques. Lorsque l'eau est intervenue dans les réactions les carbures métalliques ont donné des carbures d'hydrogène et par oxydation de l'acide carbonique.

On pourrait peut être trouver un exemple de cette réaction dans les environs de St. Nectaire. Les granits qui forment en cet endroit la bordure du bassin tertiaire laissent échapper d'une façon continue et en grande quantité du gaz acide carbonique.

Nous estimons aussi que certains phénomènes volcaniques pourraient être attribués à l'action de l'eau sur des carbures métalliques facilement décomposables. Tous les géologues savent que la dernière manifestation d'un centre volcanique consiste dans des émanations carburées très variées, allant de l'asphalte et du pétrole au terme ultime de toute oxydation, à l'acide carbonique.

Un mouvement du sol mettant en présence l'eau et les carbures métalliques peut produire un dégagement violent de masses gazeuses. En même temps que la température s'élève, les phénomènes de polymérisation des carbures interviennent pour fournir toute une série de produits complexes.

Les composés hydrogénés du carbone peuvent donc se former tout d'abord. Les phénomènes d'oxydation apparaissent ensuite et viennent compliquer les réactions. En certains endroits, une fissure volcanique peut agir comme une puissante cheminée d'appel. On sait que la nature des gaz recueillis dans les fumerolles varie suivant que l'appareil volcanique est immergé dans l'océan ou baigné par l'air atmosphérique. A Santorin, par exemple, M. Fouqué a recueilli de l'hydrogène libre dans les bouches volcaniques immergées, tandis qu'il n'a rencontré que de la vapeur d'eau dans les fissures aériennes.

L'existence de ces carbures métalliques si facile à préparer aux hautes températures, et qui vraisemblablement doivent se rencontrer dans les masses profondes du globe,* permettrait donc d'expliquer dans quelques cas la formation des carbures d'hydrogène liquides ou solides et la cause de certaines éruptions volcaniques.

"Complete Freezing-point Curves of Binary Alloys containing Silver or Copper, together with another Metal." By C. T. HEYCOCK, M.A., F.R.S., and F. H. NEVILLE, M.A. Received June 6,—Read June 18, 1896.

(Abstract.)

The paper, of which the following is an abstract, contains the results of some experiments on the freezing points of alloys of two

* La différence entre la densité moyenne de la terre et celle de la couche superficielle semble indiquer l'existence d'une masse centrale riche en métal. La connaissance des météorites holosidères vient à l'appui de cette hypothèse.